1848

Derouen





ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ
DE FRANCE.

ACADÉMIE
DE PARIS.

OBSERVATIONS

SUR

LE KERMÈS MINÉRAL.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS,

le 31 août 1848,



PAR THÉODORE-AUGUSTIN **DEROUEN**,

DE DIEPPE (SEINE-INFÉRIEURE),

ÉLÈVE DE L'ÉCOLE PRATIQUE.

PARIS.

IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET Cie,

SUCCESSEURS DE FAIN ET THUNOT,

RUE RACINE, 28, PRÈS DE L'ODÉON.

1848.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. BOUILLAUD.
DUMÉRIL.
RICHARD.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

Administrateurs.

MM. Bussy, *directeur.*
Guibourt, *secrétaire, agent comptable.*
Caventou, *professeur titulaire.*

Professeurs.

MM. Bussy. Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu. Chevallier.	Pharmacie.
Guibourt. Guilbert.	Histoire naturelle.
Chatin.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran.	Physique.

Agrégés.

MM. Grassi.
. . . . .
Lhermite.
Loir.
Ducom.

Nota. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

A

MON PÈRE ET A MA MÈRE,

A MA GRAND'MÈRE.

TÉMOIGNAGE DE MA PRÉDILECTION LA PLUS TENDRE.

A MA SOEUR ET A MON BEAU-FRÈRE.

GAGE DE LA PLUS SINCÈRE AFFECTION.

A

M. EDMOND ROBIQUET,

PHARMACIEN, LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS, DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES, BACHELIER ÈS SCIENCES, PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

TÉMOIGNAGE D'ESTIME ET DE LA PROFONDE RECONNAISSANCE DE SON ÉLÈVE.

A

M. ADOLPHE TROUARD-RIOLLE,

DOCTEUR EN MÉDECINE, MÉDECIN DE LA MARINE, CHIRURGIEN ADJOINT AUX HOSPICES CIVILS DE DIEPPE, MEMBRE DE PLUSIEURS SOCIÉTÉS SAVANTES.

HOMMAGE DE MON PROFOND RESPECT ET DE MA VIVE RECONNAISSANCE POUR LA BIENVEILLANCE QU'IL M'A TOUJOURS ACCORDÉE.

OBSERVATIONS

SUR

LE KERMÈS MINÉRAL.



Baumé, dans sa Chimie expérimentale (1), prétend que l'on attribue à tort à *Glauber* l'honneur de la découverte du kermès. Selon lui, *Lemery* l'aurait obtenu pour la première fois, en se livrant à de nombreuses recherches sur l'antimoine.

Dans son Traité de l'antimoine, *Lemery* (2) donne à cette préparation le nom de *soufre doré;* mais il la distingue, par rapport à ses effets médicinaux, du *soufre doré d'antimoine précipité par les acides*.

Cependant l'opinion le plus généralement répandue est que *Glauber* seul doit être regardé comme l'auteur de ce précieux médicament. Un de ses élèves le fit connaître à de Chastenay, lieutenant de roi de Landau, qui lui-même le communiqua au chirurgien *La Ligerie*. Un chartreux, le Frère Simon, l'employa avec succès pour guérir un moine de son couvent, et mit ce remède en grande réputation sous le nom de *kermès minéral.*

Le public lui donna de préférence celui de *poudre des chartreux;* parce que les chartreux seuls en avaient la vente.

Les merveilles qu'opérait le kermès dans les affections de poitrine le firent regarder promptement comme un médicament héroïque. Aussi le secret de sa composition fut-il bientôt acheté à *La Ligerie* même, en 1720, par Philippe d'Orléans, alors régent de France.

(1) Baumé, Chimie expérimentale, t. II, p. 330.

(2) Lemery, Traité de l'antimoine, p. 21, éd. de 1707.

Dès que la formule en fut publiée par ordre du roi et imprimée dans le Codex sous le nom de *poudre alkermès* ou *aurifique minéral à la façon de Glauber*, elle fut en bien peu de temps soumise à des modifications nombreuses; et les kermès obtenus selon tel ou tel procédé offraient des différences si variées dans leur composition, qu'il était à craindre que l'on n'accordât plus la moindre confiance à un agent thérapeutique cependant si précieux.

Ce fut dans le but de faire cesser toutes ces incertitudes que *Cluzel* le jeune se livra aux expériences les plus curieuses sur la préparation et la nature du kermès, et indiqua un procédé qui permît d'obtenir un produit toujours identique et d'une belle couleur veloutée, procédé auquel on donne encore aujourd'hui la préférence.

Si nous nous demandons ce que c'est que le kermès et si nous consultons les différents ouvrages qui traitent de ce médicament, nous verrons les chimistes les plus distingués être d'opinions tout à fait différentes sur sa composition.

Baumé considérait le kermès comme un sulfure d'antimoine plus sulfuré que l'antimoine cru.

Avant les expériences de *Cluzel*, on attribuait la couleur du kermès à la présence d'un oxyde marron d'antimoine, oxyde qui n'existe pas. Selon ce dernier chimiste (1) le kermès est un hydrosulfate d'oxyde d'antimoine et sa coloration est due à la présence de l'acide hydrosulfurique. Plus il contient de cet acide plus sa couleur est belle et veloutée. Je me dispenserai de rapporter l'expérience que *Cluzel* cite à l'appui de cette opinion; mal fondée sous plus d'un rapport, elle conduit encore à un résultat entièrement faux, par cela seul qu'il n'a pas vu que l'hydrogène sulfuré dont il parle pouvait provenir du sulfure alcalin que le kermès retient toujours malgré des lavages prolongés.

Selon *Robiquet* (2) le kermès est un sous-sel où l'hydrogène sulfuré n'est uni qu'à une partie du protoxyde d'antimoine. Ce savant chimiste s'appuie principalement sur ce que du kermès ayant été traité par l'acide

(1) Annales de chimie, t. LXIII, p. 122 et 151.

(2) Annales de chimie, t. LXXXI, p. 317.

chlorhydrique affaibli, il ne s'est pas dégagé d'acide sulfhydrique, quoique cependant une portion assez considérable d'oxyde d'antimoine se fût dissoute et sur ce que la portion inattaquée était du protosulfure d'antimoine.

M. *Ossian Henry* (1) a vu que le kermès préparé par les carbonates alcalins et la voie humide est un oxysulfure d'antimoine hydraté.

M. *Gay-Lussac* (2) est aussi de cet avis. Suivant ce célèbre chimiste, la quantité d'eau varie dans la composition du kermès, mais le protoxyde et le protosulfure y sont combinés dans le rapport de 1 à 2.

De toutes ces opinions deux sont généralement admises par les chimistes les plus distingués.

Les uns (MM. *Berzélius*, *Henri Rose*) regardent le kermès comme un sulfure d'antimoine hydraté; les autres (MM. *Ossian Henry*, *Soubeiran*, *Liebig*, *Robiquet*, *Gay-Lussac*, *Geiger*, *Buchner*, *Duflos*, *Brandes*, *Biermann*, *Pagenstecher*, etc.) le regardent comme un sulfure d'antimoine combiné à de l'oxyde d'antimoine et contenant des sulfures alcalins dont on ne peut le débarrasser par le lavage.

M. *Henri Rose* a prouvé que la dissidence des divers chimistes sur ce point provient des circonstances différentes de préparation dans lesquelles ils se sont placés. Ainsi, dans son travail sur le kermès, M. *Henri Rose* (3) a fait voir que dans la préparation par la voie humide, si on ne met pas assez de carbonate alcalin, il se précipite de l'oxyde d'antimoine en même temps que le kermès; tandis que si on en met une quantité suffisante, l'oxyde reste en dissolution dans l'alcali. C'est ce qui fait que dans le kermès par la voie sèche on trouve toujours beaucoup d'oxyde d'antimoine, parce que dans ce procédé le sel alcalin n'est pas en quantité suffisante pour retenir cet oxyde.

Quant à la présence des sulfures de potassium ou de sodium, cela tient à ce qu'il est bien difficile d'enlever au kermès, par les lavages, le sulfure alcalin dans lequel il s'est formé.

(1) Journal de pharmacie, t. XIV, p. 553.

(2) Ann. de chim. et de phys., 2e série, t. XLII, p. 87.

(3) Ann. de chim. et de phys., 2e série, t. LXXV, p. 144.

D'après les recherches les plus minutieuses faites par M. *Henri Rose*, il résulte : que l'oxyde d'antimoine qui se trouve dans le kermès, n'y existe pas à l'état de combinaison, mais de simple mélange, puisque le microscope y décèle la présence de petits cristaux d'oxyde d'antimoine lors même que cet oxyde échappe aux réactifs.

Selon ce même chimiste, le kermès préparé par la méthode de *Cluzel*, ainsi que par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une solution de potasse caustique, est composé de sulfure d'antimoine $Sb^2 S^3$, plus un sulfosel ($Na S$, $Sb^2 S^5$), plus de l'eau. Ce sulfosel aurait beaucoup d'analogie avec le sel de Schlippe $(Na S)^3$, $Sb^2 S^5$, 18HO.

Le kermès obtenu par la fusion du sulfure d'antimoine avec un carbonate alcalin ne serait qu'un mélange de sulfure et d'oxyde d'antimoine, contenant par cela même moins de soufre que le précédent, mais le sulfure alcalin y serait combiné avec le sulfure d'antimoine au maximum de soufre ($Sb^2 S^5$).

M. *Henri Rose* a donc prouvé que l'oxyde d'antimoine n'est pas à l'état de combinaison dans le kermès. Quant aux autres opinions qu'il émet, elles ne sont pas partagées par tous les chimistes qui pensent généralement que le kermès est un protosulfure d'antimoine hydraté ($Sb^2 S^3$, HO), plus une certaine quantité de sulfure alcalin qu'il est difficile de déterminer.

En m'occupant de ce sujet, je n'ai pas eu la prétention de rechercher la véritable composition du kermès ; je me suis proposé surtout d'examiner un nouveau procédé indiqué récemment par M. *Liance*, pharmacien à Paris, et de le comparer avec les méthodes les plus suivies jusqu'à ce jour.

Je commencerai d'abord par passer rapidement en revue les procédés anciens, et je m'arrêterai sur ceux qui présentent le plus d'intérêt.

Dans son Traité de l'antimoine, *Lemery* dit : qu'ayant mis de l'antimoine pulvérisé en digestion dans un matras avec de l'huile de tartre par défaillance, pendant vingt-quatre heures, et qu'ayant, après cet espace de temps, fait bouillir le mélange pendant une demi-heure, la liqueur devint rouge comme du sang ; décantée, cette liqueur laissa déposer une *fécule*

d'un rouge brun; cette poudre, lavée et séchée, n'est autre chose que le *soufre doré d'antimoine* dont il a été question plus haut, et peut être certainement regardée comme le kermès lui-même.

Le procédé le plus anciennement publié sous le nom de préparation de *poudre des Chartreux* est celui de *La Ligérie*. Il consiste à faire bouillir pendant deux heures, dans 8 parties d'eau de pluie, 4 parties de sulfure d'antimoine et 1 partie de nitre fixé par les charbons. On filtre bouillant, et quand la liqueur est refroidie, on sépare le dépôt de kermès qui s'est formé; l'eau-mère est de nouveau mise en contact avec le résidu insoluble, après avoir ajouté une nouvelle quantité d'alcali, égale au quart de celui déjà employé. On réitère une nouvelle fois cette manœuvre, on lave le kermès obtenu et on le fait sécher. *La Ligérie* conseille, en outre, de brûler une ou deux fois de l'eau-de-vie sur le kermès et de le faire sécher de nouveau.

En réalité, les deux procédés que je viens de décrire ne diffèrent réellement l'un de l'autre que par cette dernière recommandation : de faire brûler une certaine quantité d'alcool sur le précipité obtenu. Ce qui doit, ce me semble, brûler une certaine quantité de soufre.

Viennent ensuite les différentes méthodes qui sont employées de nos jours.

Elles se réduisent à trois principales :

1° Faire bouillir le sulfure d'antimoine avec du carbonate de potasse ou de soude;

2° Remplacer le carbonate alcalin par une solution d'alcali caustique;

3° Faire fondre, à la chaleur rouge, un mélange de sulfure d'antimoine et de carbonate alcalin, et traiter la masse fondue par l'eau bouillante. Ce dernier procédé est appelé *procédé par la voie sèche*.

Fabroni (1) conseille de remplacer dans cette dernière méthode le carbonate alcalin par le tartre brut. Ce conseil n'est pas généralement suivi.

On a remarqué que les kermès préparés par les alcalis caustiques sont

(1) Ann. de chim. et de phys., 2e série, t. XXV, p. 7.

d'une couleur moins belle que ceux préparés par les carbonates alcalins; aussi ai-je employé ces derniers de préférence.

Procédé de CLUZEL.

J'ai pris :

Sulfure d'antimoine porphyrisé. .	20 grammes.
Carbonate de soude	200 —
Eau.	4 litres.

J'ai fait bouillir pendant deux heures dans une bassine de fonte. Filtrée dans des vases préalablement chauffés, la liqueur a laissé déposer un précipité qui, lavé et séché, était d'une belle couleur veloutée. Son poids était de 9g,50.

Procédé de BAUMÉ.

Sulfure d'antimoine. . . .	30 grammes,
Carbonate de potasse. . . .	60 —
Soufre.	2 —

ont été calcinés dans un creuset.

Le produit de la calcination pesait 71 grammes.

Je n'en ai pris que 47 grammes, pour employer la même quantité de sulfure d'antimoine que dans l'opération précédente, et je les ai fait bouillir pendant deux heures dans la même quantité d'eau que précédemment.

Le kermès obtenu pesait 18gr.,10; mais il était moins beau que celui préparé par la méthode de *Cluzel*.

Procédé de BERZÉLIUS.

Après avoir calciné :

Sulfure d'antimoine. . .	30 grammes,
Carbonate de potasse. .	80 —

le résidu de la calcination était de 84 grammes; je n'en ai soumis à l'ébullition que 56 grammes.

Le kermès obtenu pesait 12 grammes; la couleur en était très-belle, mais son aspect n'était pas velouté.

Procédé de M. THIERRY.

J'ai calciné :

Sulfure d'antimoine.	30 grammes,
Carbonate de soude desséché. .	10 —

et je n'ai fait bouillir que les deux tiers du résidu de la calcination, dans 4 litres d'eau, contenant préalablement 4 grammes de carbonate de potasse en dissolution.

La liqueur, portée à l'ébullition pendant deux heures, m'a donné un kermès d'une très-vilaine couleur, et d'ailleurs tellement divisé qu'il passait à travers le filtre; aussi ne m'a-t-il été possible de recueillir que 2^{g},05 de kermès.

Ce procédé réussit cependant quelquefois, selon plusieurs auteurs.

Puisque le kermès se forme par la décomposition partielle et mutuelle du sulfure d'antimoine et d'un alcali, il se produit nécessairement de l'oxyde d'antimoine qui reste mélangé au kermès.

J'ai voulu voir, par les expériences qui suivent, si en plaçant le sulfure d'antimoine dans une circonstance telle qu'il n'ait qu'à se dissoudre dans un sulfure alcalin, il ne serait pas possible d'obtenir un kermès exempt d'oxyde.

Dans ce but, j'ai fait bouillir pendant deux heures dans une capsule de porcelaine :

Sulfure d'antimoine.	20 grammes.
Solution de mono-sulfure de sodium. .	1 litre.

Cette solution a été préparée avec 40 grammes de soude caustique.

Après avoir filtré la liqueur et l'avoir laissée refroidir graduellement dans une étuve, je n'ai pas obtenu de précipité; mais la liqueur était d'une couleur rouge violet foncé, ce qui y indiquait la présence d'une certaine quantité de sulfure d'antimoine.

En y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, j'ai obtenu un abondant précipité de kermès, qui a été recueilli, lavé et séché avec soin. Ce précipité, qui paraissait devoir fournir une grande quantité de kermès, n'en a donné que $4^{gr.}$,50.

Une opération semblable a été faite avec un monosulfure de potassium préparé avec 60 grammes de potasse caustique (1).

Il s'est formé par refroidissement un précipité jaune tan qui, lavé et séché, pesait 2gr.,80. L'eau-mère était colorée comme la solution de sulfure de sodium, mais moins cependant. Soumise à un courant d'hydrogène sulfuré, elle a donné un précipité qui, lavé et séché, pesait 2gr.,67.

Ces différents produits seront examinés plus tard.

Le kermès retient avec tant de force le sulfure alcalin dans lequel il s'est formé, que plusieurs chimistes, comme nous l'avons vu plus haut, le considèrent comme un sulfosel dans lequel le sulfure d'antimoine joue le rôle d'acide.

Si donc le kermès est soluble à chaud dans un sulfhydrate de sulfure alcalin, comme il l'est dans un monosulfure, et s'il s'en précipite par le refroidissement, ne pourrait-il pas arriver que dans cette circonstance l'acide sulfhydrique, supposé plus puissant que le sulfure d'antimoine, chassât ce dernier de sa combinaison avec le sulfure alcalin et le précipitât à l'état d'hydrate, sans qu'il en retînt aucune trace?

Pour m'en assurer, j'ai fait bouillir pendant deux heures, dans un litre de sulfhydrate de sulfure de sodium (préparé comme précédemment avec 40 grammes de soude caustique), 20 grammes de sulfure d'antimoine porphyrisé. Il ne s'est dissous qu'une faible proportion de sulfure d'antimoine, qui ne s'est pas précipité par le refroidissement.

Dans une seconde opération j'ai, durant l'ébullition du sulfhydrate de sulfure, maintenu au sein de la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, afin qu'autant que possible le sulfure alcalin restât à l'état de sulfhydrate. Le sulfure d'antimoine ne s'y est dissous que très-difficilement, et il m'a fallu renoncer à cet essai.

Comme le kermès obtenu par la précipitation à froid des monosulfures alcalins, au moyen de l'acide sulfhydrique, n'est pas d'une belle couleur, j'ai essayé si en opérant à chaud on obtiendrait un produit plus convenable.

(1) J'ai pris 40 gr. de soude et 60 gr. de potasse, nombres à peu près en rapport avec les équivalents de ces bases.

Dans ce but, un monosulfure, tenant en dissolution du sulfure d'antimoine, a été placé dans un flacon de Woulf, maintenu dans un bain-marie. La liqueur, suffisamment échauffée, a été soumise à un courant d'acide sulfhydrique. Le flacon a été tenu à l'abri du contact de la lumière pendant tout le temps de l'opération, afin de me mettre dans les circonstances les plus favorables pour obtenir un beau précipité. Contre mon attente, le kermès fut d'une couleur moins belle que celui obtenu à froid; bien lavé et séché, il pesait 6gr.,50.

Procédé de M. Liance.

Il se divise en deux opérations bien distinctes.

On prend :

1°	Bourre de bœuf.	500 gr.
	Carbonate de potasse. . . .	1 kilog.

On établit dans un creuset, et par couches successives de 1 à 2 centimètres, le carbonate de potasse et la bourre; on termine par une dernière couche assez épaisse de carbonate de potasse. On couvre le creuset avec soin et l'on chauffe graduellement jusqu'à ce que la matière calcinée entre en fusion complète et ne dégage plus de gaz. Alors on la coule sur une pierre et on la conserve pour l'usage. Ce produit, refroidi, est solide, sans odeur, d'un blanc plus ou moins grisâtre, assez déliquescent.

2°	Sulfure d'antimoine.	15 kilog.
	Carbonate de potasse pur. . . .	8 —
	Eau de Seine	50 litres.

On divise le sulfure en fragments longs et minces, sans être pulvérulents, on le met dans une chaudière de fer; on verse dessus 50 litres d'eau de Seine; on y ajoute deux kilog. de carbonate de potasse et le quart de la préparation n° 1. On porte à l'ébullition que l'on continue pendant trois quarts d'heure ou une heure; alors on diminue le feu. On filtre la liqueur à travers des toiles recouvertes de papier non collé, et on la reçoit dans des terrines préalablement chauffées. On verse le produit filtré dans deux grands pots cylindriques en terre, également chauffés, que l'on recouvre aussitôt avec soin et on laisse reposer jusqu'au lendemain.

Cette opération terminée, on remplit de nouveau la chaudière d'eau; on y ajoute encore 2 kilog. de carbonate et le deuxième quart de la préparation n° 1. On fait de même bouillir pendant une heure, on filtre, en un mot on agit comme ci-dessus; seulement cette seconde liqueur est placée dans deux nouveaux pots cylindriques semblables aux premiers.

On recommence cette opération encore deux fois, afin d'employer les deux quarts restant de l'opération n° 1, et on reçoit le produit successivement dans quatre autres pots. On obtient ainsi huit pots et quatre venues. Le lendemain matin de chaque opération, on décante les deux premiers pots de la veille et on met le liquide décanté dans la chaudière; on la remplit d'eau et sans nouvelle addition, on fait bouillir pendant une heure, on filtre et on procède encore comme la veille en trois fois pour les six autres pots restants. Cette opération peut être ainsi continuée pendant un mois. L'attention se borne à remuer le sulfure qui reste dans la chaudière de temps en temps et à ajouter 1 kilog. de carbonate de potasse dans chaque venue tous les cinq à six jours, ou chaque fois que la proportion de produit diminue ou qu'il paraît moins beau.

Les précipités des différents pots ayant été recueillis tous les jours dans un même vase, sont jetés sur une toile recouverte de papier non collé. On laisse bien égoutter le kermès, on le lave soigneusement avec de l'eau bouillie et refroidie, on laisse encore bien égoutter; puis on l'enveloppe de papier gris et on le fait sécher à une températur de 15 à 18° au plus.

Il est très-important que cette température très-modérée soit toujours égale, car l'expérience a prouvé que sans cette précaution le produit est moins beau. Quand la dessiccation est suffisante, on triture le kermès dans un mortier de marbre, on le passe à travers un tamis de crin et on le conserve dans des flacons, à l'abri de la lumière.

Le temps ne me permettant pas de répéter le procédé de M. *Liance* dans toute son étendue, j'ai fractionné les quantités et opéré ainsi qu'il suit :

Bourre de bœuf. . . . 40 grammes.

Ont été calcinés avec du carbonate de potasse 80 grammes.

La matière fondue et coulée pesait 52 grammes.

Pour me rapprocher le plus possible des proportions employées dans les expériences précédentes, j'ai pris :

Sulfure d'antimoine.	30 grammes.
Carbonate de potasse	4 —
Eau.	100 —
Calcination de bourre. . . .	0gr,325

J'ai fait bouillir pendant une heure, en ayant soin toutefois de remplacer l'eau évaporée par de l'eau bouillante. Filtré dans un vase chaud et à l'abri de la lumière, le liquide a laissé déposer un beau précipité, qui cependant ne m'a pas paru aussi beau que le kermès obtenu par la méthode de *Cluzel*.

Dans cette opération, avec 30 grammes de sulfure, je n'ai obtenu que 55 centigrammes de kermès, tandis que, par le procédé de *Cluzel*, 20 grammes en ont donné 9gr.,50. Comme en employant une aussi petite quantité de liquide, il n'est pas réellement facile de comparer ces deux procédés, dans une seconde expérience j'ai opéré sur les quantités suivantes :

Sulfure d'antimoine en fragments longs et minces.	1k,200
Carbonate de potasse pur.	160 grammes.
Eau.	4 litres.
Calcination de bourre.	13 grammes.

Le liquide, après avoir été porté à l'ébullition pendant une heure dans une chaudière de fonte, a été filtré dans un pot en grès préalablement échauffé avec de l'eau bouillante.

Le kermès ainsi obtenu, lavé et séché avec soin, est d'une assez belle couleur, mais il est loin d'égaler, sous ce rapport, le kermès de *Cluzel*. Son poids ne s'est élevé qu'à 5gr,70.

Ici il est facile de voir que même en employant une quantité égale de liquide, on obtient encore moins de produit que dans le procédé de *Cluzel*. Le seul avantage, selon nous, du procédé de M. *Liance*, consiste en ce qu'on peut épuiser le sulfure d'antimoine dans un temps donné, et que l'on n'a pas besoin d'ajouter de nouveau sulfure, comme cela se pratique dans le procédé de *Cluzel*.

Pensant que si le kermès que j'ai obtenu, d'après le procédé de M. *Liance*, n'était pas d'une couleur irréprochable, mon inexpérience seule en était cause, je me suis procuré chez M. *Liance* lui-même du kermès portant l'étiquette *première qualité*. J'ai vu qu'il n'était pas plus beau que celui que je présente ici.

Selon M. *Liance* (1), le kermès, préparé par son procédé, toujours d'une nature constante, serait pour cette raison préférable à tout autre. C'est ce que je ne pense pas pour plusieurs raisons :

La première, c'est que M. *Liance* lui-même fait une distinction de qualité, puisqu'il existe chez lui du kermès n° 1 et n° 2 ;

La seconde, c'est qu'un défaut dans son procédé est de laisser les dépôts de kermès séjourner plusieurs jours dans une portion de l'eau-mère. Il vaudrait beaucoup mieux, le lendemain de chaque ébullition, laver les dépôts, attendu que de l'eau-mère refroidie il se dépose une certaine quantité d'oxyde d'antimoine qui varie selon le plus ou moins de temps que les dépôts sont abandonnés à eux-mêmes.

Mon intention n'est pas de blâmer ici le procédé de M. *Liance*; je rapporte seulement le résultat de mes observations. D'ailleurs, s'il ne m'a pas été possible d'obtenir de beau kermès par ce procédé, M. *Dublanc* (2), pharmacien, distingué, en a obtenu des résultats satisfaisants.

On sait que toutes les fois que l'on calcine une matière organique azotée avec les alcalis, il se forme un cyanure alcalin.

Il pourrait donc se faire que dans le procédé de M. *Liance* le sulfure d'antimoine se dissolvît, non-seulement à la faveur du sulfure alcalin formé par le soufre qui existe dans les poils, mais encore à la faveur d'un peu de cyanure.

Pour m'assurer de ce fait, j'ai traité 5 grammes du produit d'une calcination de bourre et de carbonate de potasse dans une cornue, avec de l'acide sulfurique très-étendu.

Les gaz qui se dégageaient de l'appareil étaient reçus sur de l'oxyde de

(1) Journal de pharmacie, 3e série, t. XIII, p. 23.
(2) Journal de pharmacie, 3e série, t. XIII, p. 22.

mercure en suspension dans l'eau. S'il se fût trouvé du cyanogène dans la substance mise à l'essai, il est certain que ce gaz, dégagé de sa combinaison, se serait porté sur l'oxyde de mercure pour former du cyanure de mercure dont il eût été facile de constater les caractères. Mais après avoir filtré la liqueur pour la séparer du sulfure de mercure et l'avoir concentrée, je n'ai pu y rencontrer en aucune manière la présence du cyanogène. Plusieurs opérations tentées à cet effet ont toujours donné un résultat négatif.

Il suit de là que dans ce procédé, comme dans tous les autres, le kermès se forme sous l'influence seule du carbonate alcalin et du sulfure de potassium, sulfure plus sulfuré qu'un monosulfure, mais moins qu'un polysulfure; puisque le kermès ne peut se produire au sein d'un polysulfure.

Désirant savoir si, en employant un sulfure de potassium à peu près dans les mêmes proportions que celui qui existe dans le procédé de M. *Liance*, on obtiendrait des résultats semblables, sans avoir recours à la calcination de la bourre, j'ai cherché à doser le soufre contenu dans les poils de bœuf.

2$^{gr.}$ de poils de bœuf, bien lavés et séchés ont été traités par l'eau régale. On a ajouté un peu de chlorate de potasse pour favoriser la décomposition de la matière organique. Après une ébullition prolongée, les poils se sont dissous en laissant une matière grasse épaisse qui gagna le fond du vase. Le liquide, décanté et suffisamment évaporé, a été étendu d'eau et filtré. En versant dans cette liqueur acide du chlorure de barium il s'est formé un précipité assez abondant, insoluble dans l'acide nitrique. Jeté sur un filtre, il a été lavé avec soin. Ayant pris ensuite le poids d'une petite capsule de porcelaine séchée à 100°, j'ai brûlé le filtre dans cette capsule avec de l'acide nitrique, afin d'empêcher le sulfate de baryte d'être réduit par le charbon que contient le papier. Repris par l'eau et séché à 100°, le sulfate obtenu s'est élevé à 0$^{gr.}$,486, ce qui donne soufre 0$^{gr.}$,067. La matière grasse reprise par l'acide nitrique s'y est dissoute; mais quand, dans la solution nitrique suffisamment évaporée, on a ajouté de l'eau, cette solution est devenue louche et a laissé déposer

encore une fois une huile d'un aspect jaunâtre. Le liquide filtré était incolore; il n'a pas donné traces de phosphore ni de soufre.

Dans la première expérience, il m'a été possible de constater la présence du phosphore en faible proportion.

Deux opérations semblables ont été faites, et j'ai obtenu en moyenne $0^{gr.}$,064 de soufre pour 2 grammes de poils.

Dans l'expérience qui va suivre, j'ai pris de préférence le résultat de la première opération, attendu que, pendant la calcination, il se perd une certaine quantité de soufre. Si 2 grammes de poils contiennent 0,067 de soufre, 40 grammes en contiendront 1^{g},34. Or, puisque pour 1^{k},200 de sulfure d'antimoine on emploie, pour une première levée, dans le procédé de M. *Liance*, le quart de 40 grammes de bourre calcinée avec une quantité donnée de carbonate de potasse, il ne peut y avoir dans ce quart que $0^{gr.}$,335 de soufre.

Pour conserver, autant que possible, dans l'essai que je vais rapporter ici, les mêmes proportions que dans le procédé de M. *Liance*, j'ai fondu dans un creuset de porcelaine $0^{gr.}$,70 de soufre avec 20 grammes de carbonate de potasse. La matière coulée pesait 16 grammes et avait beaucoup de rapport, quant à son aspect, avec la préparation n° 1 indiquée plus haut. La moitié du produit de cette calcination a été soumise à l'ébullition avec 1^{k},200 de sulfure d'antimoine et 170 grammes de carbonate de potasse, pendant une heure, dans une chaudière de fonte. Après ce laps de temps, le liquide a été filtré dans un vase de grès préalablement chauffé. Le kermès ainsi préparé est d'une assez belle couleur et pèse $8^{gr.}$,47.

On voit donc que, dans le procédé dont il s'agit, la bourre ne joue un rôle vraiment utile que par la quantité de soufre qu'elle contient, et que l'on peut avantageusement la remplacer par la quantité de soufre que je viens d'indiquer.

Selon M. *Henri Rose*, un kermès exempt d'oxyde d'antimoine, fondu dans un courant d'acide carbonique, se présente sous la forme d'une masse noire qui, pulvérisée, donne une poudre également noire. Dans le cas contraire, la masse fondue peut être noire, mais la poudre est brune ou rouge.

Soumis à cette épreuve, les différents kermès que nous avons obtenus ont fourni tous une masse brune; mais par la pulvérisation les couleurs ont varié.

Le kermès préparé par les monosulfures a donné seul une poudre noire, et cependant le microscope y a fait reconnaître encore la présence de l'oxyde d'antimoine. Le kermès provenant de chez M. *Liance* a fondu avec beaucoup de difficulté, même à la flamme du chalumeau, tandis que celui que j'ai préparé selon cette méthode a subi la fusion avec facilité. Cela tiendrait-il à la présence d'une plus grande quantité d'oxyde d'antimoine dans celui de M. *Liance?* Toujours est-il qu'il a fourni une poudre rouge après la fusion, et que s'il eût contenu peu d'oxyde, il eût donné une poudre noire.

De tous ces faits il résulte que : 1° les procédés de *Baumé* et de *Berzélius* fournissent une plus grande quantité de kermès que les autres procédés; mais le kermès contient alors de l'oxyde d'antimoine en grande quantité. La méthode de *Berzélius* le donne très-beau;

2° Le procédé de *Cluzel* est encore celui qui fournit la qualité la plus belle de kermès;

3° Toutes les fois que l'on voudra obtenir un kermès contenant peu d'oxyde d'antimoine, il faudra opérer par la voie humide et employer une grande quantité de carbonate alcalin, et de préférence le carbonate de potasse, parce que ce sel retient plus facilement l'oxyde d'antimoine; ou bien le préparer par un monosulfure alcalin, procédé fort incommode. Dans ce procédé, le précipité est excessivement long à laver.

4° Il ne m'a pas été possible d'obtenir un kermès exempt de sulfure alcalin.

5° Dans le procédé de M. *Liance*, la calcination de la bourre peut être très-avantageusement remplacée par un sulfure alcalin préparé comme je l'ai indiqué. Ce procédé présente, quant à la nature du produit, tous les inconvénients des méthodes connues de nos jours.

Enfin, il serait à désirer que des médecins fissent des essais thérapeutiques pour décider la question sur ce point, à savoir :

1° Un kermès, préparé par tel ou tel procédé, a-t-il des propriétés

plus énergiques et plus efficaces dans les affections de poitrine que tout autre ?

2° Serait-il préférable de n'admettre comme médicament que le kermès de *Cluzel* , comme étant celui qui contient le moins d'oxyde d'antimoine ?

En terminant ce faible travail, je regrette vivement que le temps ne m'ait pas permis de pousser plus loin mes recherches.

Bon à imprimer :

Le Directeur de l'École,

BUSSY.

Paris — Imprimé par E. THUNOT et Cᵉ, successeurs de FAIN et THUNOT, rue Racine, 28.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

le 31 août 1848,

PAR Théodore-Augustin DEROUEN,

DE DIEPPE (SEINE-INFÉRIEURE),

ÉLÈVE DE L'ÉCOLE PRATIQUE.

PARIS.

IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET CIE,

SUCCESSEURS DE FAIN ET THUNOT,

28, RUE RACINE, PRÈS DE L'ODÉON.

—

1848.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE.

OXYDE D'ANTIMOINE SUBLIMÉ (*Oxydum stibicum igne paratum*).

(**Fleurs argentines d'antimoine.**)

♃ Antimoine métallique (*stibium*). Q. S.

Mettez-le dans un têt à rôtir; placez ce têt dans la moufle d'un petit fourneau à coupelle de d'Arcet, préalablement échauffé. Substituez à la porte de la moufle un gros charbon bien allumé, et placez-le de manière qu'il n'obstrue pas complétement l'ouverture. Lorsque l'antimoine sera en pleine fusion et qu'il répandra d'abondantes vapeurs, bouchez toutes les ouvertures du fourneau, excepté celle de la moufle. A mesure que la température baissera, l'oxyde d'antimoine se déposera d'abord sur les parois du têt, puis sur la surface de l'antimoine, en aiguilles longues, aplaties et d'un brillant nacré. Quand le métal sera refroidi, retirez le têt et séparez l'oxyde produit. Débouchez alors toutes les ouvertures du fourneau; le charbon se rallumera. Vous recommencerez l'opération, et continuerez ainsi de suite jusqu'à ce que vous ayez recueilli la quantité d'oxyde désirée.

SURANTIMONIATE DE POTASSE (*Superstibias potassicus*).

(Antimoine diaphorétique lavé.)

℞ Antimoine pur (*stibium purum*). 1000
Nitrate de potasse (*nitras potassicus*). . . 2000

Réduisez en poudre chacun de ces deux corps; faites-en un mélange exact; projetez-le par petites portions dans un creuset préalablement chauffé au rouge. Lorsque celui-ci en sera presque entièrement rempli, adaptez un couvercle et maintenez-le rouge pendant une demi-heure environ. Enlevez alors la matière pâteuse qu'il contient; laissez-la refroidir; placez-la dans une terrine en grès, et versez dessus une assez grande quantité d'eau bien limpide. Laissez la matière se déliter d'elle-même; agitez-la ensuite avec un morceau de bois très-propre, lavez par décantation et jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de saveur sensible; jetez enfin le dépôt sur un carré de toile serrée, et faites-le sécher à l'étuve.

L'antimoine diaphorétique doit être d'une blancheur parfaite; il est composé d'acide antimonique, 87,25; potasse, 12,25.

ACIDE ANTIMONIQUE (*Acidum stibicum*).

(Matière perlée de Kerkringius.)

Les eaux de lavage de l'opération précédente étant saturées par l'acide sulfurique, fournissent un précipité assez abondant qui est l'acide antimonique hydraté.

POUDRE ANTIMONIALE (*Pulvis cum stibio compositus*).

(Poudre de James.)

℞ Sulfure d'antimoine en poudre (*sulfuretum stibicum*).
Corne de cerf (*cornu cervi elaphi*) râpée. . . . . . . } āā 50

Mélangez ces deux matières et grillez-les sur un têt en terre, en remuant continuellement jusqu'à ce qu'elles soient réduites en une poudre grisâtre. Passez cette poudre sur un porphyre, pour l'obtenir dans un

grand état de division, et chauffez-la au rouge dans un creuset pendant deux heures.

KERMÈS MINÉRAL (*Kermes minerale*).

(Sous-hydrosulfate d'antimoine.)

℞ Carbonate de soude cristallisé (*carbonas sodicus in cristallos concretus*).	13
Eau (*aqua*).	2130
Sulfure d'antimoine (*sulfuretum stibicum*).	10

Faites dissoudre le carbonate de soude à chaud dans une bassine en fonte propre; poussez jusqu'à l'ébullition, agitez avec une spatule de bois et ajoutez le sulfure d'antimoine réduit en poudre fine. Soutenez l'ébullition pendant une heure environ; filtrez la solution bouillante dans des terrines en grès, préalablement chauffées et contenant une petite quantité d'eau très-chaude.

Laissez refroidir complétement en prenant toutes les précautions pour que le refroidissement soit le plus lent possible. Recueillez ensuite sur une toile serrée la poudre rouge qui se sera déposée. Lavez-la sur le filtre même avec de l'eau froide; continuez les lavages jusqu'à ce que l'eau coule sans saveur marquée; soumettez à la presse la poudre ainsi lavée; faites-la sécher dans une étuve modérément chauffée; passez-la au tamis de soie et conservez-la dans des bocaux très-secs, à l'abri du contact de l'air et de la lumière.

KERMÈS PAR LA VOIE SÈCHE (*Kermes igne paratum*).

(Sous-hydrosulfate d'antimoine)

℞ Sulfure d'antimoine (*sulfuretum stibicum*). . . .	500
Carbonate de potasse (*carbonas potassicus*). . . .	1000
Soufre sublimé et lavé (*sulfur lotum*)	30

Mélangez exactement ces trois substances et faites fondre le mélange dans un creuset de Hesse. Lorsque la masse sera en pleine fusion, coulez-la dans un mortier de fer; laissez-la refroidir et réduisez-la en poudre

fine. Faites ensuite bouillir cette poudre dans une chaudière de fer avec :

Eau. 10000

agissez ensuite comme précédemment.

SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE (*Sulfuretum stibicum auratum*).

(Hydrosulfate sulfuré d'antimoine.)

♃ Eaux-mères (*liquor posito kermete residuus*).

Vous y versez peu à peu un excès d'acide acétique étendu à 3 degrés; à mesure que la saturation s'opérera, il se décomposera une poudre d'un jaune rougeâtre, qui est le soufre doré. Séchez cette poudre comme le kermès.

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE (*Chloruretum stibicum*).

(Beurre d'antimoine)

♃ Sulfure d'antimoine (*sulfuretum stibicum*). . . . 500
Acide chlorhydrique (*acidum chlorhydricum*). . Q. S.

Introduisez le sulfure dans un matras; adaptez au col de ce matras deux tubes, l'un en S, l'autre droit et long; placez le tout sur un petit fourneau, sous une bonne cheminée; versez l'acide par petites portions à l'aide du tube en S, agitez de temps en temps le matras; élevez graduellement la température jusqu'à l'ébullition; soutenez-la pendant une demi-heure environ; laissez refroidir; décantez dans une capsule en porcelaine; évaporez au bain de sable jusqu'au tiers à peu près. Mettez ensuite la solution concentrée à déposer dans un vase long et étroit; introduisez le liquide clair dans une cornue en verre adaptée à un matras; distillez avec précaution; rejetez les premières portions du produit tant qu'elles ne précipiteront pas par l'addition de l'eau; recueillez les portions suivantes jusqu'à ce que le liquide distillé se fige complétement en se refroidissant, changez alors le récipient : adaptez-en un nouveau bien sec, et passez de temps à autre un charbon ardent sous l'extrémité inférieure du col de la cornue pour éviter qu'il ne s'obstrue.

Lorsque la distillation sera achevée, liquéfiez le produit en chauffant le récipient dans un bain-marie; coulez-le dans de petits flacons longs et étroits, et conservez-le pour l'usage.

OXYCHLORURE D'ANTIMOINE (*Oxychloruretum stibicum*).

(Poudre d'Algaroth.)

♃ Beurre d'antimoine liquide (*chloruretum stibicum aqua solutum*). . 100

Versez sur ce chlorure 30 à 40 fois son poids d'eau pure.

Il se transformera en une masse blanche caillebottée par la formation de la poudre d'*algaroth*; vous jetterez celle-ci sur un filtre, vous laverez et ferez sécher à une douce chaleur.

Restée quelque temps en contact avec l'eau, cette poudre prend un aspect cristallin.



PARIS. — IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET Cᵉ, RUE RACINE, 28, PRÈS DE L'ODÉON.